Der

Schwefel im Eisen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht einer

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

von

Karl Hilgenstock

aus Dortmund.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1893.

Der

Schwefel im Eisen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht einer

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

von

Karl Hilgenstock

aus Dortmund.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1893.

Nachdem der Thomas-Gilchrist-Process den einen Feind des Eisenhüttenwesens, den Phosphor besiegt und zum Freunde gemacht, richtete sich naturgemäss um so mehr die ganze Aufmerksamkeit auf den zweiten Feind, den Schwefel; ihn unschädlich zu machen, sind seitdem mancherlei Versuche angestellt und Vorschläge gemacht worden.

Einige Beiträge zu dieser Frage sind Zweck dieser Abhandlung.

Der Schwefel im Eisen.

Auf dem Herbst-Meeting des Iron and Steel Institute im September vorigen Jahres hielt J. E. Stead einen Vortrag über Schwefelabscheidung aus dem Eisen [1]). Unter anderem besprach er auch ein neues Verfahren von Ernest Saniter, nach welchem durch Calciumchlorid in Gegenwart eines Erdalkali-Oxyds, -Oxydhydrats oder -Karbonats der Schwefel in hinreichend hoher Temperatur vollständig aus dem Eisen entfernt werden soll. Ohne näher auf die Ausführbarkeit und Zweckmässigkeit dieser Methode eingehen zu wollen — die Erfahrungen der Praxis sind noch abzuwarten —, sei hier nur erwähnt, dass man bislang die Schwefelabscheidung durch Kalk nur möglich hielt in hoher Temperatur bei Gegenwart eines reduzierenden Körpers z. B. Kohle nach der Formel:

$$FeS + CaO + C = Fe + CaS + CO.$$ [2])

Von vielen anderen, zum Teil patentierten Verfahren, die im Laufe der letzten Jahre aufgekommen sind, aber gar keinen oder nur geringen Eingang in die Praxis gefunden haben, sei noch das von A. Rollet angeführt [3]),

---

1) J. E. Stead, On the Elimination of Sulphur from Iron; The Ironmonger, Heft vom 24. September 1892.

2) Ledebur, Eisenhüttenkunde S. 249.

3) Stahl und Eisen 1890 S. 516; Ledebur: Eisenhüttenkunde S. 628.

der im basisch zugestellten Kupolofen (Magnesiafutter), das Eisen vom Schwefel reinigt; sie alle aufzuzählen, würde zu weit führen und über den Rahmen der Abhandlung hinausgehen.

Immerhin lässt sich aus dem Gesagten erkennen, welches Interesse man in den Kreisen der Fachleute fortwährend dem „Schwefel im Eisen“ schenkt, der sich fast stets in demselben findet und seine Eigenschaften in der schädlichsten Weise beeinflusst.

Er erzeugt den Rotbruch, d. h. ein Eisen, dessen Schwefelgehalt eine gewisse Grenze überschreitet, verliert seine Festigkeit bei Bearbeitung in der Rotglut, es bekommt Risse oder fällt gar — bei hohem Schwefelgehalt — in Stücke auseinander; in der Kälte zeigen sich diese Nachteile nicht, in Weissglut kaum merklich. Die zulässige Grenze liegt nach Eggertz für Schweisseisen bei 0,02% S, für Flusseisen giebt sie Ledebur auf 0,10% S an[4], Letzteres Resultat erhielt auch A. Wasum, der im Jahre 1875 eine Reihe von Versuchen über den Einfluss des Schwefels im Flusseisen anstellte[5]). Auf den Boden eines Konverters brachte er zunächst Schwefeleisen, dann Stahl, sodass ersteres während der ganzen Blasezeit im Metallbad anwesend war und man also eine gleichmässige Verteilung annehmen durfte. Er fand, wie schon gesagt, dass ein Schwefelgehalt bis zu 0,1% unschädlich sei, während man bei 0,15 bis 0,16% S Rotbruch befürchten müsse. Die Schweissbarkeit wird schon bei 0,06% S deutlich verringert[6]).

---

4) Ledebur, Eisenhüttenkunde S. 252.

5) Dingler's polyt. Journal 1882, Bd. 244 S. 456.

6) Glasers Annalen für Gewerbe und Bauwesen 1882 S. 182; A. Ledebur, Beiträge zur Metallurgie des Eisens.

Der Schwefel kommt in das Eisen entweder mit den Erzen oder durch die Brennstoffe; in beiden findet er sich meistens als Schwefelkies (FeS_2) vor, seltener — in den Erzen — als Kupferkies. Die Erze sucht man durch Abrösten und Auslaugen von ihm zu befreien, die Steinkohlen unterwirft man in zerkleinertem Zustande einer Aufbereitung, wobei durch Wasser die spezifisch leichtere Kohle von dem schwereren Schwefelkies abgeschwemmt wird. Ganz gelingt dies jedoch fast nie, und der Eisenhüttenmann hat daher stets mit ihm zu rechnen.

Am regelmässigsten und dabei in verhältnismässig bedeutenden Mengen findet sich der Schwefel im Koks. Für westfälischen Koks giebt Muck den Durchschnittsgehalt auf 1 bis 1,5 % an; selten fällt derselbe, wie er sagt, unter 0,8 %, ebenso selten steigt er bis zu 1,8 %[7]). Ledebur fand gar in einem Koks, dessen Ursprung er nicht näher bezeichnet, über 2 % S[8]).

Was dies bedeuten will, wird am besten aus folgender Rechnung hervorgehen: ein Hochofen, der täglich 100 t. Roheisen erzeugt, gebraucht dazu — bei Weisseisendarstellung — etwa ebensoviel Koks; nehmen wir in diesem den Gehalt an S auf 1 % an, so ergiebt sich, dass sich in der täglichen Beschickung 1000 kgr Schwefel befinden.

Dabei ist der Koksschwefel auch der gefährlichste. Unversehrt gelangt er mit dem Koks in das Gestell, wo er vor den Windformen zur Verbrennung gelangt. In welcher Verbindung er dort auch gasförmig werden mag, er wird von den ihm begegnenden Metalloxyden — glücklicherweise auch von den basischen Erden — absorbiert unter Bildung von Schwefelmetallen, von denen das Schwefel-

7) Stahl und Eisen 1886, S. 468 und 473.

8) Ledebur: Eisenhüttenkunde S. 249.

eisen beim Eisen bleibt, wenn die Schmelztemperatur so sinkt, dass nicht genügend Mangan reduciert wird, um diesen Schwefel als Schwefelmangan auszuscheiden, oder wenn die Schlacke überhaupt nicht stark basisch, insbesondere nicht kalkreich ist.

Die Beobachtung, dass dieser Fall selbst bei aller Vorsicht im Betriebe eintritt d. h., dass ein Roheisen mit so hohem Schwefelgehalt fällt, dass es für die Weiterverarbeitung unbrauchbar erscheint, wird jeder Hochofentechniker häufig genug gemacht haben.

Ähnlich liegt der Fall beim Martinprozess. Um hier dem Eisenbade die zur Erzeugung von Flusseisen nötige Temperatur zu geben, wendet man Gasfeuerungen an. Der in den Gaserzeugern mit der Kohle vergaste Schwefel streicht nun in Gestalt von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure oder auch — allerdings selten in ganz trockenen Gasen — Schwefelsilicium[9]) über das Metallbad hin. Durch die Verbrennung geht er vollständig in SO_2 über und wird als solche von dem Bade zum grössten Teile aufgenommen. Damit hat eine lange zweifelhafte Erscheinung ihre Erklärung gefunden, dass man selbst beim basischen Siemens-Martin-Process nicht nur keinen Schwefel los wird, sondern dass sogar häufig eine Anreiherung des Schwefelgehaltes eintritt.

Im Folgenden sollen nun zunächst einige Schmelzversuche angeführt werden, die angestellt wurden mit Schwefeleisen und Körpern, die — teils als Begleiter des technisch verwerteten Eisens auftretend, teils, wie das Aluminium, im Eisenhüttenbetriebe vielfach verwandt — geeignet erscheinen konnten, den Schwefel des Schwefeleisens zu binden, sodann einige vergleichende Versuche über die Aufnahmefähigkeit gewisser bei der Eisener-

9) Dingler's polyt. Journal, Band 265 S. 518; Ledebur: Gasfeuerungen, S. 74

zeugung fast stets vorhandener Metalle und Metalloxyde für gasförmigen Schwefel, Betrachtungen, die sowohl für die mit Gasfeuerung betriebenen Herdfrischverfahren als auch, wie oben gezeigt, für den Hochofenprozess von Interesse sind.

Hieran schliesst sich eine kurze Beschreibung der zur Analyse verwandten Methoden.

A. Schmelzversuche.

Dieselben wurden ausgeführt in kleinen Graphittiegeln, zur Erhitzung diente ein gewöhnliches Schmiedefeuer mit Gebläse. Noch sei bemerkt, dass im allgemeinen die Metalle resp. Metalllegierungen für sich geschmolzen und das spezifisch schwerere in das spezifisch leichtere Metall resp. Metalllegierung gegossen wurde, um eine innigere und völligere Mischung zu erzielen.

Die Körper, deren Einwirkung auf Schwefel resp. Schwefeleisen beobachtet werden sollten, wurden aus leicht erkennbaren Gründen stets in geringem Überschuss angewandt.

1. Schwefeleisen und Mangan:

Es ist eine bekannte Thatsache, dass Mangan, wenn es sich neben Schwefel im flüssigen Eisen befindet, den Schwefel infolge seiner grösseren Verwandtschaft an sich zieht und als Schwefelmangan ausgeschieden wird[10]). Zu statten kommt ihm hiebei ausserdem sein dem des Eisens fast gleiches spezifisches Gewicht, welches es ihm ermöglicht, gleichsam herumzuschwimmen im Eisen und den Schwefel herauszuholen. Der Vorgang, der sich hierbei vollzieht, lässt sich ausdrücken durch die Formel:

$$FeS + FeMn = 2\,Fe + MnS.$$

10) Ledebur: Eisenhüttenkunde, S. 256.

Vor etwa 2 Jahren wurde von dem Hörder Bergwerks- und Hüttenverein ein Verfahren eingeführt, das auf der praktischen Anwendung obiger Reaktion beruht. In einem Sammler (Mischer) wird schwefelhaltiges, manganarmes Roheisen in flüssigem Zustande mit schwefelärmerem manganreicheren Roheisen zusammengebracht; es bildet sich unter Entschwefelung des Metalls Mangansulfidschlacke. Der Hauptvorzug dieses Verfahrens liegt in einer Erleichterung des Hochofenbetriebes; indem man die Abstiche verschiedener Hochöfen mischt, erhält man ein gleichmässigeres Enderzeugnis, und die in ihrer Zusammensetzung fast stets wechselnden Abstiche des einzelnen, wenn auch bestgehenden Ofens fallen weniger in's Gewicht. Die sich bei diesem „Mischen" vollziehende Entschwefelung lässt sich am besten aus einigen Analysen erkennen, die P. Tunner in einer anerkennenden Abhandlung[11]) über das Hörder Verfahren mitteilt:

Schwefelgehalt der dem Apparat zugeführten einzelnen Hochofenabstiche:	Schwefelgehalt der darauf dem Apparat entnommenen Thomaschargen:
0,276 % S	0,056 % S
1,022 % S	0,043 % S
1,53 % S	0,043 % S
0,271 % S	0,056 % S
0,436 % S	0,038 % S
0,389 % S	0,047 % S
1,200 % S	0,054 % S
0,680 % S	0,054 % S

Wie ersichtlich, ist der Schwefelgehalt durchweg auf eine solche Grenze herabgedrückt, dass er dem Fertigfabrikat, sei es Stahl oder Schmiedeeisen, nicht weiter schadet. Der Mangangehalt wurde so geregelt, dass sich

11) Österreichische Zeitschrift für das Berg- und Hüttenwesen 1891. S. 205.

in dem dem Mischer entnommenen Roheisen noch 1,5 % befanden; die Abnahme beträgt etwa 0,2 %, theoretisch entspricht sie der zur Bildung von Mangansulfid notwendigen Menge. Dieses Mangansulfid oxydiert sich teilweise an der Luft: der Schwefel geht als schweflige Säure davon, und das entstehende Manganoxydul zieht, als kräftige Base wirkend, das Silicium des Roheisens in den Oxydationsprocess hinein.

Die Einwirkung des Mangans auf Schwefel lässt sich fast täglich in der Praxis beobachten. Beim Fliessen eines zugleich schwefel- und manganhaltigen Eisens bilden sich nicht selten an der Oberfläche kleine Kügelchen, sogenannte Wanzen, die früher als das Muttereisen erstarren und eine von diesem abweichende Zusammensetzung zeigen. Ledebur erhielt bei der Analyse solcher Wanzen folgendes Ergebnis[12]):

Muttereisen (Gusseisen): 0,056 % S; 2,62 % Mn
Wanzen: 0,223 % S; 5,188 % Mn.

Auf der gleichen Ursache dürfte die Bildung einer knolligen, mit Schlackenmasse durchdrungenen Ausscheidung in einem Kärnthner Hochofen beruhen, die R. Richter[13]) für eine Verbindung von Siliciummangan mit Schwefelmangan und Schwefeleisen hält. Die Analyse fehlt leider. Dagegen wurde dem Verfasser von der Leitung des Hörder Eisenwerks[14]) die Analyse zweier solcher „Bären" zur Verfügung gestellt, die beim Abstechen von Thomasroheisen aus der Transportpfanne herausgefischt wurden; sie enthielten:

Bär I: 8,24 % Mn; 3,36 % S.
Bär II: 8,47 % Mn; 2,73 % S.

12) Ledebur: Eisenhüttenkunde, S. 257.

13) Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie 1862, S. 21.

14) Ich verdanke dieselben der Liebenswürdigkeit des Hochofeningenieurs Herrn Knaff.

Das Muttereisen enthielt im ersteren Falle 1,54% Mn neben 0,093% S. Ein gleicher in Ledeburs Laboratorium untersuchter Bär zeigte 8,51% Mn neben 3,04% S [15]; auch hier war das Muttereisen vollkommen brauchbar.

Auf die Wirkung des Mangans als schwefelreinigend im allgemeinen dürfte zuerst Berthier aufmerksam gemacht haben, der berichtet, dass bei einer schwefel- und manganhaltigen Beschickung in genügend hoher Temperatur Schwefel in die Schlacke gehe. Caron wies dann später auf Grund umfassender Versuche, die er mit schwefelhaltigem Eisen machte, nach, dass man diesem Eisen durch Zusammenschmelzen mit Eisenmangan den grössten Teil seines Schwefels entziehen könne [16].

Wenn so der Einfluss von Mangan auf Schwefel auch bekannt war, wurden doch der Vollständigkeit halber und zur genaueren Erkennung des Wesens dieser S-Abscheidung die Umsetzungsversuche mit Mangan- und Schwefeleisen gemacht; sie boten in mancher Beziehung Interessantes und Neues

Das Ergebnis war zunächst folgendes: wenn man hochhaltiges Manganeisen mit soviel Schwefeleisen pulverisiert, dass der Schwefel dem Mangan zur annähernd vollständigen Umsetzung in Schwefelmangan entspricht, so ist eine solche Mischung im Tiegel auch bei der schärfsten Weissglut nicht zum Schmelzen zu bringen.

Ein solcher Versuch wurde im Tiegelstahlschmelzofen wiederholt; es zeigte sich nur eine Frittung des Tiegelinhalts bei Stahlschmelzhitze. Soweit die Berührung es ermöglicht, ist die Umsetzung erfolgt und man erkennt schönes, grünes Schwefelmangan, durchsetzt mit russiger Kohle. Die ausserordentliche Schwerschmelzbarkeit, um nicht zu sagen Unschmelzbarkeit des MnS ist hiermit er-

15) Stahl und Eisen 1888, S. 581.

16) Comptes rendus Bd. 56 S. 829.

wiesen; sie verhindert das Zusammenfliessen der Eisenpartikelchen, den Tiegelinhalt in Fluss zu bringen.

Noch viel deutlicher tritt die Unschmelzbarkeit des MnS hervor, wenn man auf Umsetzung abgewogene Mengen von Manganeisen und Schwefeleisen für sich einschmilzt und die eine Schmelzung in die andere giesst, oder kürzer gesagt, wenn man flüssiges Manganeisen mit flüssigem Schwefeleisen versetzt.

Unter lebhafter Reaktion scheidet sich, blumenkohlartig hervorschiessend, festes Schwefelmangan ab, das eine nur gefrittete Decke auf dem flüssigen Eisen bildet.

Bei diesen Versuchen kann ein erheblicher Unterschied nicht wahrgenommen werden, ob man das eine in das andere oder umgekehrt giesst. In beiden Fällen beobachtet man das lebhafte Hervorschiessen des unschmelzbaren — oder in Eisen unlöslichen — Schwefelmangans.

Wenn die ausgeschiedene Menge von dem Eisen getrennt, auch etwa anhaftende Eisenkörnchen nach dem Pulverisieren mit dem Magneten ausgezogen worden, so ergiebt die Untersuchung, dass man ziemlich reines Schwefelmangan vor sich hat.

Die Resultate der Versuche waren folgende:

1) 400 gr Manganeisen (80% Mn) wurden in 440 gr Schwefeleisen gegossen; es entstand ein Metallkönig von 406 gr, und er enthielt noch 9,4% Mn neben Spuren von S.

Die Zusammensetzung der Schlacke war:

Gefunden:	Berechnet:
60,2% Mn	85,75 MnS
32,5% S	9,11 MnO
3,7% Fe	4,74 FeO
0,7% SiO_2	0,70 SiO_2
97,1%	100,30%.

2) 440 gr Schwefeleisen wurden mit 400 gr Manganeisen versetzt, d. h. das Manganeisen wurde in das Schwefeleisen gegossen. An geschmolzenem Eisen verblieben 382 gr mit 21,5% Mn und 0,05% S.

Die Schlacke ergab:

Gefunden:	Berechnet:
59,8% Mn	85,05% MnS
31,5% S	8,19% MnO
4,4% Fe	5,63% FeO
1,2% SiO_2	1,20% SiO_2
96,9%	100,07%

3) 440 gr Schwefeleisen wurden in 400 gr Manganeisen gegossen. Das Eisen (439 gr) enthielt bei 15,2% Mn—0,03% S; die Schlacke:

Gefunden:	Berechnet:
60,9 % Mn	85,86% MnS
31,8 % S	8,96% MnO
2,37% Fe	3,05% FeO
2,01% SiO_2	2,01% SiO_2
97,08%	99,88%.

Die MnS-Abscheidung zeigt in ihrem Gehalt an Mangan und Schwefel eine solche Annäherung an die Zusammensetzung der Verbindung MnS mit 36,8% S und 63,2% Mn, dass in Rücksicht auf die Reagenzgefässe und die unvermeidliche Oxydation der Reagentien das abgeschiedene Schwefelmangan überraschend rein in allen drei Versuchen erscheinen muss; die Ergebnisse dürfen als schöne Belege für die so ausserordentlich wichtige Reaktion von Mangan und Schwefeleisen bezeichnet werden.

Noch in anderer Hinsicht sind die Versuche beachtenswert, da sie einen sicheren Schluss auf die Wirkungsweise des Mangan gestatten. Wedding erklärt dieselbe

auf zwei Weisen[17]): erstens durch Bildung von schwefelreichen Wanzen, von denen bereits oben die Rede war, zweitens durch Bildung von Schlacken, bestehend aus Doppelverbindungen von Schwefelmangan mit Schwefelcalcium. Gegen erstere Behauptung lässt sich nichts einwenden, insofern das Mangansulfid ein Bestandteil der Wanzen ist; wie jedoch das Mangan oder Schwefelmangan auf Bildung von Schwefelcalcium, hinwirken soll, ist unersichtlich.

Dass sich im Hochofen, wie Kerl in seinem Handbuch der Metallurgischen Hüttenkunde[18]) ausführt, in höheren Temperaturen Calciumsulfid neben Mangansulfid bildet, ist zweifellos, dagegen muss dem entschieden widersprochen werden, dass das Mangansilikat oder das Manganoxydul das Schwefelmangan und Schwefeleisen (?) in die Schlacken führe[19]), welche letztere Ansicht auch von R. Richter vertreten wird[20]). Vielmehr bestätigen die Versuche die Ansicht Ledeburs, dass das Schwefelmangan „als solches“ saigert[21]). Die etwa 9% Manganoxydul kommen neben reichlich 85% Mangansulfid nicht in Betracht, sie sind vielmehr, durch unvermeidliche Oxydation von metallischen Mangan oder von Mangansulfid an der Luft entstanden, zufällige Begleiter desselben.

Damit ist schon ausgesprochen, dass das Mangansulfid — abweichend vom Schwefeleisen — unlöslich (oder

17) Wedding: Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde 1891. S. 300.

18) Kerl: Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde, 3. Band. S. 43.

19) Kerl: Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde, 3. Band. S. 15.

20) Wagner's Jahresbericht der chem. Technologie 1862. S. 22.

21) Ledebur: Eisenhüttenkunde. S. 256.

nur in geringsten Mengen löslich) im Eisen ist. Ob man sich denken muss, dass die Reaktion, die Kontaktwirkung unvollkommen ist wie alle Reaktionen, wenn sich neben etwa 1 % Mn im Eisen noch 0,2 % S finden, oder ob man annehmen muss, dass die Reaktion erfolgt ist, nicht aber die Abscheidung, die Ausstossung der geringen Mengen MnS, dass dieselben suspendiert, haften bleiben im Eisen (Stahl), ist noch der unumstösslichen Belege zur Entscheidung bedürftig. Alle bisherigen Wahrnehmungen sprechen für die zweite Annahme. Bei der Energie der Umsetzung von Schwefeleisen mit Mangan in Schwefelmangan muss angenommen werden, dass diese Umsetzung auch in verdünnten Lösungen vor sich geht, d. h., dass sie bis auf die letzten Spuren von S vor sich geht, aber, wie alle Reaktionen, auf der einen Seite einen gewissen Überschuss erfordert.

Mit grosser Bestimmtheit spricht ferner für diese Annahme die täglich wahrzunehmende Erscheinung, dass flüssiges Eisen, welches neben 1 % Mn noch etwa 0,15 % S führt, durch Fliessen und Bewegen, durch Umgiessen in einen anderen Behälter — das Rühren im Laboratorium — einen erheblichen Teil seines S-Gehaltes verliert, welcher als MnS an die Oberfläche tritt, und dass sich dadurch auch der Mn-Gehalt entsprechend vermindert.

Es spricht endlich für die Annahme, dass der S bei hinreichendem Mangangehalt als MnS suspendiert geblieben, nicht abgeschieden sei, die Ansicht fast aller Fachleute[22]), welche dadurch ihre beste Erklärung finden würde:

22) Bei Besprechung der Wirkung des Mn in schwefelhaltigem Eisen sagt Wedding (Eisenhüttenkunde 1891, S. 299): „Ein Beweis für die Wirksamkeit des Mn ist hierdurch (Versuche von A. Wasum) allerdings nicht geführt, denn ein Eisen mit 0,158 % S zeigt auch ohne Mangan bereits den Beginn von Rotbruch, ohne gerade stark rotbrüchig zu sein.“

„Gewisse Schwefelmengen sind dann nicht schädlich, wenn die nötige Menge Mangan im Stahl ist[23])."

Man hätte hierfür anzunehmen, dass der S als MnS im Stahl suspendiert, nicht mehr gelöst oder als FeS legiert ist, und dass das MnS nur die Beeinträchtigung der Güte des Flusseisens bewirkt, wie beim Schweisseisen die geringen Mengen eingeschlossener Schlacke.

Mit dieser Annahme ist nun freilich eine Wahrnehmung der Praxis des Flusseisenbetriebes nicht in Einklang zu bringen, wenigstens nicht genügend zu erklären, die Erscheinung, dass bei dem bekannten Saigern der Flusseisenblöcke, welches die Köpfe derselben so schlecht macht durch Anreicherung des Schwefel- und Phosphorgehaltes, dass in den Köpfen solcher Blöcke eine dem Schwefel entsprechende Anreicherung an Mangan sich nicht ergiebt. Es sei hierzu folgendes Beispiel angeführt[24]): der Kopf eines Blockes aus Martinflusseisen zeigte:

0,056% S bei 0,34% Mn

der Fuss: 0,044% S bei 0,36% Mn.

Es bleibt hierfür nur die weitere Annahme, dass die vorhandenen Manganmengen nicht hinreichend im Überschuss vorhanden waren, um die Überführung allen Schwefels in MnS zu sichern, dass bei solchen Mn-Mengen der gefundene S noch als FeS vorhanden war und als solches saigerte. Es spricht dafür das Ergebnis, welches Snelus bei Herstellung eines besonders grossen Flusseisenblockes erhielt; es hatte nämlich:

der Kopf desselben: 0,14% S neben 0,68% Mn
und der Fuss desselben: 0,04% S neben 0,50% Mn.

23) Ledebur: Eisenhüttenkunde S. 256; A. Wasum: Einfluss von Schwefel und Kupfer auf Stahl beim Verarbeiten desselben in der Wärme, Stahl und Eisen 1892. S. 192.

24) Ledebur: Eisenhüttenkunde. S. 811.

Nach dieser Darlegung der guten Wirkung sei noch bemerkt, dass das Mangan nur schädlich wirken kann durch Vergrösserung der Menge der dem Eisen legierten Körper im allgemeinen, durch Bildung einer leichtflüssigen Schlacke und damit beim Thomasprozess verbundene Erschwerung der Entphosphorung und durch Erzeugung einer oft unerwünschten Härte des fertigen Eisens.

2. Schwefeleisen und Aluminium.

Wenn man Schwefel auf glühendes Aluminium fallen lässt, so geht die Vereinigung beider — die Bildung von Al_2S_3 — unter lebhaftem Erglühen der ganzen Masse vor sich[25]).

Bei Versuchen auf sein Schwefelabscheidungsvermögen bietet dieses seit einigen Jahren in Aufnahme und zu ungeahnt billiger Erzeugung gelangte Metall durch seine Leichtigkeit und Brennbarkeit Schwierigkeiten. Die ausgeführten Schmelzungen stellen aber seine ausserordentlich energische Einwirkung auf Schwefeleisen ausser Frage.

Giesst man eben geschmolzenes FeS in eben geschmolzenes Aluminium, so tritt eine so heftige Reaktion und Erhöhung der Temperatur ein, dass ein teilweises Verbrennen des Aluminium nicht zu vermeiden ist. Das entstehende Eisen ist vollkommen flüssig, die schwefelaluminiumhaltige Schlacke ebenfalls; beide sind glatt von einander getrennt. Ersteres hat den Bruch feinkörnigen Stahles[26]), letztere zeigt an den frischen Bruchflächen schwarzes Aussehen, zerfällt jedoch an der Luft in

25) Berzelius: Lehrbuch der Chemie; B. III S. 166.

26) Die gleiche Einwirkung des Al auf das Gefüge beobachtete R. van Langenhove beim Puddeleisen: Revue universelle des Mines 1889 S. 18 u. 133; im Auszug: Stahl und Eisen 1890 S. 129.

kürzester Zeit zu grauem Pulver und entwickelt Mengen von Schwefelwasserstoff.

1. Versuch:

Flüssiges Schwefeleisen wurde in flüssiges Aluminium gegossen; die Analyse ergab:

des Eisens: 11,5% Al; 0,9% S; 4,6% Si;
der Schlacke: 41,6% Al_2O_3; 14,9% S; 3,41% Fe; 38,6% SiO_2.

2. Versuch:

Flüssiges Aluminium wurde mit ebensolchem Schwefeleisen versetzt. Es enthielt:

das Eisen: 3,53% Al; 0,10% S; 4,07% Si;
die Schlacke: 38,52% Al_2O_3; 21,0% S; 4,74% Fe; 36,84% SiO_2.

3. Versuch:

400 gr Schwefeleisen wurden in 70 gr Aluminium gegossen; der Regulus wog 259 gr, die Schlacke 197 gr. Letztere enthielten:

das Eisen: 0,365% S; 4,88% Al;
die Schlacke: 32,488% S; 52,38% Al_2O_3, 13,57% Fe, 4,80% SiO_2.

Bemerkenswert bei den Versuchen 1 und 2 ist die heftige Reduktion von SiO_2 und Aufnahme von Si aus den Tiegelwänden in das Eisen, bewirkt durch hohe Temperatur und das reducierende Aluminium. Der Unterschied in dem Kieselsäuregehalt der Schlacke 3 gegenüber 1 und 2 dürfte darauf zurück zu führen sein, dass bei 1 und 2 die Tiegel mit Aluminium gleichzeitig mit denen, welche das Schwefeleisen enthielten, in das Feuer eingesetzt wurden, während bei 3 damit gewartet wurde, bis das FeS geschmolzen war. Hierdurch wurde dem Aluminium weniger Gelegenheit geboten, durch Reduktion von Si die Tiegelwandungen zu zerstören.

Schlacke 3 dürfte auch am ehesten einen Schluss auf die Zusammensetzung gestatten. Betrachtet man nämlich sämmtlichen Schwefel als durch Aluminium gebunden und nimmt die Verbindung Al_3S_3 an, so ist dieselbe

gefunden:	berechnet:
52,38 % Al_2O_3	60,46 % Al_2S_3
32,488 % S	17,51 % Al_2O_3
4,80 % SiO_2	17,44 % FeO
13,57 % Fe	4,80 % SiO_2
103,238 %	100,21 %.

Dass sich beim Zusammenschmelzen von Aluminium mit Schwefelsilber eine schwefelaluminiumhaltige Schlacke bilde, beobachtete schon Tissier[27]), und er hielt wegen der Eigenschaft des Schwefelaluminiums, mit Wasser Schwefelwasserstoff zu entwickeln, das Aluminium für sehr geeignet, in einem Metall Schwefel nachzuweisen. Er glaubte jedoch, dass Aluminium kräftiger auf Legierungen von Metallen mit Schwefel, bei denen das Metall vorherrsche, wirke als auf solche, deren Zusammensetzung der chemischen Formel entspräche[28]). Beim FeS findet aber, wie die Analysen beweisen, fast vollständige Zersetzung statt.

Die praktische Verwertung der schwefelabscheidenden Wirkung bleibt einstweilen noch ausgeschlossen durch den Preis des Aluminiums, der freilich innerhalb 5 Jahren auf 1/20 gesunken ist. Immerhin ist es von Interesse, zu wissen, dass das Aluminium nicht nur die Zerstörung der im Eisen gelösten Oxyde bewirkt, eine Eigenschaft,

27) Comptes rendus B. 52 S. 931.

28) Comptes rendus: B. 52 S. 932: L'aluminium décompose les métaux sulfurés contenant un excès de métal plutôt que les sulfures métalliques proprement dits.

derentwegen es im Flusseisenbetriebe in den letzten Jahren so vielfach verwandt wird, und die es um so wertvoller macht, da sein Oxyd nicht, wie die Oxyde der zu gleichem Zwecke verwandten Mangan- und Siliciumeisen, durch Kohle in Gegenwart von Eisen reduciert werden kann[29]), sondern dass es auch das FeS zerlegt. Jedoch können die zur Reduktion verbrauchten geringen Mengen eine S-Abscheidung nicht bemerkbar machen.

3. Schwefeleisen und Nickel.

Nickel findet sich nicht selten als zufälliger Begleiter im Eisen in Gehalten bis zu 0,1 %. Neuerdings setzt man es auch absichtlich dem Stahle in oft bedeutenden Mengen zu, da es denselben zäher — d. h. mit grosser Festigkeit grosses Dehnungsvermögen verbindend — und damit in vielen Fällen, z. B. für Kesselbleche, zu Geschützen und Torpedos verwendbarer macht[30]).

Die Schmelzungen von Nickel mit Schwefeleisen ergaben Legierungen von Ni mit FeS.

1. Versuch:

112 gr Nickel wurden in 200 gr Schwefeleisen gegossen. Es trat lebhafte Bewegung des Metallbades ein. Der 301 gr schwere Regulus zeigte gelblich-graue, bronceartige Färbung. Er enthielt:

12,39 % S; 43,41 % Fe; 34,29 % Ni.

2. Versuch:

400 gr Schwefeleisen wurden mit 181 gr Nickel versetzt. Der Verlust an Metall betrug hier infolge heftigen Spritzens beim Eingiessen vom Nickel in Schwefeleisen

---

29) H. M. Howe: Eng. Min. Journal B. 50 S. 218; Wagners Jahresbericht der chem. Technologie 1890 S. 357.

30) Stahl und Eisen 1889 S. 859.

91 gr. Die sonstigen Erscheinungen waren dieselben wie bei der ersten Schmelze. Die Analyse ergab hier:

19,567% S; 49,307% Fe; 25,55% Ni.

Dies Ergebnis findet seine Erklärung in dem thermochemischen Verhalten der Verbindungen FeS und NiS. Es ist die Wärmeentwicklung bei der Bildung von FeS gleich 23750 Kalorien, von NiS gleich 19370[31]). Nun besitzen aber „chemische Systeme" das Bestreben, stets diejenige Verbindung, einzugehen, „welche der grössten Wärmeentbindung entspricht", und andererseits ist zur Trennung dieser Verbindung eine Wärmemenge notwendig, welche der bei ihrer Bildung gewonnenen gleich ist. Es konnte also, da die Bildungswärme des NiS um 4380 Calorieen geringer ist als diejenige des FeS, das Nickel nicht schwefelabscheidend wirken.

4. Schwefeleisen und Kupfer.

Hier war das Resultat das gleiche wie beim vorhergehenden Versuch. Beim Eingiessen von Kupfer in flüssiges Schwefeleisen trat ebenfalls Legierung ein, nur war die Mischung als unvollkommener zu erkennen als bei Nickel und Schwefeleisen. Die Legierung enthielt:

65,13% Fe; 7,02% Cu; 21,87% S.

Schon nach Massgabe der metallurgischen Gewinnung des Kupfers musste man annehmen, dass von einer Schwefelabscheidung nicht die Rede sein konnte, indem bekanntlich Schwefelkupfer durch Zusatz von Eisen angereichert wird an Kupfer unter Abscheidung von Schwefeleisen. Auch würde von einer etwaigen Einwirkung von Kupfer auf Schwefel kaum Gebrauch gemacht werden, da

---

31) A. Naumann: Handbuch der Thermochemie: S. 458, 492, 202.

es gleich dem Schwefel Rotbruch im Eisen hervorruft[32]), wenn auch in weniger starkem Masse als dieser.

6. Schwefeleisen und Chrom.

Ferrochrom mit 38% Cr (und 3% Mn) wurde in geschmolzenes Schwefeleisen gegossen. Die Ausführung ist schwierig wegen der Schwerschmelzbarkeit des Cr-Eisens, aber die Abscheidung des Schwefels tritt unverkennbar scharf hervor; der Mangangehalt ist zu gering, um in Betracht kommen zu können. Das Eisen enthält noch 10,56% Cr neben nur 0,037% S; die genau abgeschiedene Schlacke enthält: 14,96% Cr; 14,35% S; 31,42% Fe; 1,44% Mn.

Der Gehalt an FeS in der Schlacke berechtigt zu dem Schluss, dass Cr immerhin weniger energisch das FeS zersetzt, als Mn es thut. Seine Verwandtschaft zum Schwefel, die Bildung von Schwefelchrom, wurde zuerst nachgewiesen von Rose, indem er Schwefelkohlenstoffdampf über Chromoxyd leitete[33]).

6. Schwefeleisen und Silicium.

Eines Versuches wert erschien noch die Frage, wie verhält sich das Metalloid Silicium zu Schwefeleisen, da die Bildung von Schwefelsilicium in hohen Temperaturen bekannt war[34]).

Turner kam auf Grund ähnlicher Versuche, wie der unten beschriebene, zu dem Schlusse, dass zwar unter besonderen Bedingungen eine an Schwefel reiche Siliciumeisenlegierung entstehen könne, dass jedoch für gewöhnlich „das Silicium den Schwefel austreibe“[35]). Er erhielt

32) Ledebur: Eisenhüttenkunde S. 259.
33) Berzelius: Jahresbericht für 1822 S. 80.
34) Ledebur: Eisenhüttenkunde S. 242.
35) Stahl und Eisen; 1888 S. 580.

nämlich durch Zusammenschmelzen von Siliciumeisen (10% Si) mit Schwefel Legierungen mit etwa 10,7% S und 10,22% Si. Durch blosses Umschmelzen zerfielen dieselben jedoch; es entstand ein Regulus mit 13,45% Si und 1,46% S und eine Masse von „graphitähnlichem" Aussehen mit 22,14% S und 5,55% Si. Ein Zusammenschmelzen obiger Legierungen mit schwefelfreiem Siliciumeisen hatte denselben Erfolg.

Das gleiche Ergebnis zeigte sich beim Versuch mit Schwefeleisen.

Es wurde Siliciumeisen mit 15% Si in Schwefeleisen gegossen. Das Eisen enthielt: 14,26% Si; 0,69% S; die Schlacke: 5,72% SiO_2; 62,28% Fe; 28,26% S.

Auch dieser Versuch ist ein lohnender: er zeigt, dass Ferrosilicium und Schwefeleisen sich nicht legieren; man liest aus den beiden Analysen, dass Si-Eisen keine oder nur geringe Lösungsfähigkeit für Schwefeleisen hat. Der Versuch hat beide ziemlich säuberlich getrennt wieder abgeliefert.

Bei der Erzeugung im Hochofen spielt die durch den Versuch belegte Thatsache offenbar eine grosse Rolle. Es scheint hiernach fast zweifelhaft, ob die Schwefelabscheidung aus Si-haltigem Eisen, welches längere Zeit in hoher Schmelztemperatur gehalten wird, auf die Verflüchtigung von Schwefelsilicium[36]) — ähnlich wie die Abscheidung aus kohlehaltigem Eisen als Schwefelkohlenstoff[37]) — zurückzuführen ist oder nicht vielmehr auf die mangelnde Legierungsfähigkeit des Si-Eisens mit S.

36) Ledebur: Stahl und Eisen. 1884 S. 243; Fremy: Comptes rendus. B. 35 S. 27.

37) Ledebur: Eisenhüttenkunde S. 250.

B. Der Schwefel in Gasform.

Um auf anderem Wege die Neigung verschiedener bei der Eisenerzeugung und -Bearbeitung hauptsächlich vorkommender Metalle und Metalloxyde zur Verbindung mit Schwefel zu belegen, wurde die Einwirkung gasförmiger S-Verbindungen auf sie in höherer Temperatur „unter sonst gleichen Umständen“ verglichen.

a. Metalle resp. Metalllegierungen:

Die Versuche wurden angestellt mit Ferromangan mit 80% Mn, wie es bei den Schmelzversuchen gebraucht wurde, und Thomasroheisen mit 2,5% P; 1,5% Mn; 0,06% S.

Von der Verwendung fast reinen Eisens, wie z. B. Blumendraht mit nur 0,4% fremden Bestandteilen,[38]) wurde abgesehen, um die Bedingungen möglichst den praktischen Verhältnissen anzupassen.

Ausgeführt wurden die Versuche in einem Rose'schen Tiegel, in welchen gleiche Mengen der fein gepulverten Metalle neben einander — durch eine Asbestscheidewand getrennt — gebracht wurden. Der Tiegel wurde erwärmt und, sobald Glühhitze erreicht war, mittels Kohlensäurestromes die Schwefelverbindungen auf die Metalle geleitet.

Das geschah beim Schwefelwasserstoff dadurch, dass Kohlensäure durch mit H_2S gesättigtes Wasser geleitet wurde, während bei den Versuchen 2 und 3 dieselbe über mit SO_2 gesättigtes Wasser bez. über flüssigen Schwefelkohlenstoff strich.

Als Zeitdauer der Einwirkung wurden 5 Minuten gewählt, da ja die in bestimmter Zeit aufgenommenen S-Mengen verglichen werden sollten. Der Kohlensäurestrom

38) Ledebur: Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien S. 21.

wurde selbstverständlich sowohl vorher während des Erwärmens als auch nachher, bis zum Erkalten in den Tiegel geführt, um den Zutritt der atmosphärischen Luft und damit verbundenen Oxydation bez. Reduktion zu verhindern.

1. Versuch:

je 1 gr Ferromangan und Thomaseisen wurden 5 Minuten lang in einem Strom von Schwefelwasserstoff geglüht.

Das Eisenmangan enthielt: 16,04% S

Das Thomaseisen enthielt: 12,62% S

2 Versuch:

dieselben Metalle in einem Strom von schwefliger Säure ergaben:

Eisenmangan: 1,18% S

Thomaseisen: 1,98% S.

3. Derselbe Versuch in einem Strom von Schwefelkohlenstoff; die Anlyse zeigte:

beim Ferromangan: 2,69% S

beim Thomaseisen: 1,09% S.

Da der Versuch mit SO_2 in seinem Ergebnis unsicher war, wurde ein umfassender Versuch dahin ausgeführt, dass die gleiche Menge beider Eisensorten 40 Minuten in einem Strome Leuchtgas, dessen S-Mengen so gering sind, geglüht wurde. Die S-Aufnahme war:

beim Manganeisen: 0,96% S

beim Thomaseisen: 0,18% S.

Hiermit dürften sehr deutliche Belege für die Thatsache geliefert sein, dass der S auch in Gasform viel lebhafter von Mn als von Fe aufgenommen wird.

Die Zerlegung der gasförmigen Schwefelverbindungen und die Aufnahme von S durch die Metalle geschieht auf folgende Weisen: beim Schwefelwasserstoff bildet sich Schwefelmetall und freier Wasserstoff[39]), bei der

39) Michaelis: Handbuch der anorg. Chemie. B. I. S. 574.

schwefligen Säure entsteht Schwefelmetall und Metalloxydul oder = oxyd, und beim Schwefelkohlenstoff endlich Schwefelmetall und freier C[40]) nach den Formeln:

$$H_2S + Fe = FeS + 2\,H$$
$$SO_2 + 3\,Fe = FeS + 2\,FeO$$
$$CS_2 + 2\,Fe = 2\,FeS + C.$$

Ueber die Einwirkung verdünnter SO_2 wurden noch Versuche zum Vergleich mit Kupferspähnen, Stahlspähnen, Nickel und Thomaseisen ausgeführt; es ergab sich unter sonst gleichen Umständen eine S-Aufnahme:

Kupfer	Nickel	Stahl	Thomaseisen
0,47 % S	2,08 % S	1,36 % S	1,07 % S.

Solche Versuchsergebnisse können voraussichtlich ein Erhebliches beitragen zur Lösung der Frage, wie „der Schwefel im Eisen“ mehr und mehr beherrscht werden kann; die möglichen Nutzanwendungen sind noch daraus zu folgern.

b. Metalloxyde.

Von der Verwendung des Rose'schen Tiegels musste hier Abstand genommen werden, da einmal die betreffenden Substanzen denselben fast bis zum Rande füllten, sodann aber, weil die der Einwirkung der Schwefelverbindungen dargebotene Oberfläche in keinem Verhältnis zur Menge gestanden hätte. Die Versuche wurden dieserhalb in einem 30 mm weiten und etwa 60 cm langen Verbrennungsrohr aus Glas ausgeführt. In dasselbe wurden auf einem Asbestschlitten zwei lange Porzellanschiffchen mit den betreffenden Oxyden

„neben einander“

eingeschoben.

Zur Erhitzung diente ein mit Chamotteziegeln umkleideter Verbrennungsofen; durch Vermehrung des

40) Michaelis: Handbuch der anorg. Chemie. B. II. S. 834.

Gaszuflusses und der Zahl der Bunsen-Brenner liess sich die Temperatur bis zur hellen Rotglut steigern.

Die angewandten gasförmigen Verbindungen des S waren dieselben wie bei den Metallen, ebenso die Art ihrer Zuleitung (CO_2) und die Zeitdauer ihrer Einwirkung (5 Minuten). Bei ihrem Eintritt in das Verbrennungsrohr waren sie chlorcalciumtrocken. Der Abschluss des Verbrennungsrohres wurde durch Schwefelsäure bewirkt.

Verglichen wurde ihre Einwirkung auf Eisenoxyd, Manganoxyd, Magnesia und Kalk.

Das Eisenoxyd wurde gewonnen aus dem käuflichen Eisenchlorid durch mehrmaliges Fällen mit Ammoniak und Glühen des niedergeschlagenen Hydroxyds[41]). Zur Bereitung des Manganoxyds diente das bereits mehrfach erwähnte Eisenmangan mit 80% Mn; in der salpetersauren Lösung des letzteren wurde das Mn durch chlorsaures Kali als Mangansuperoxyd gefällt, dieses wurde abfiltriert und geglüht[42]). Der Aetzkalk wurde hergestellt durch anhaltendes Glühen von Kalkspath im Gasgebläseofen[43]), und zur Verwendung als Magnesia endlich bot sich in der magnesia alba des Handels ein geeignetes Präparat.

Es wurde stets Eisenoxyd gleichzeitig mit Manganoxyd und Kalk gleichzeitig mit Magnesia in das Verbrennungsrohr eingesetzt; die betreffenden beiden Oxyde befanden sich in je einem der beiden neben einander stehenden Schiffchen. Da nun aber die durchstreichenden Gase und die Zeitdauer der Einwirkung der Schwefelverbindungen stets dieselben waren, ferner auch die

41) Roscoe und Schorlemer: Ausführliches Handbuch der Chemie. B. II. S. 516.

42) Ledebur; Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien S. 66; Michaelis: Lehrbuch der anorganischen Chemie. B. IV 1 S. 454.

43) Roscoe-Schorlemer. B. II. S. 161.

Temperatur auf mechanischem Wege, wie oben gesagt, fast genau geregelt werden konnte, so dürfte es gestattet sein, nicht nur die Schwefelaufnahme vom Eisenoxyd mit der des Manganoxyds, bez. vom Calciumoxyd mit der der Magnesia zu vergleichen, sondern auch die S-Aufnahmen sämtlicher Oxyde unter einander.

1. Schwefelwasserstoff

wurde 5 Minuten lang mittels CO_2 geleitet: gleichzeitig über je 1 gr Fe_2O_3 und Mn_2O_3, ferner gleichzeitig über 0,5 gr CaO und 0,5 gr MgO.

a. in beginnender Rotglut nahmen auf:

Fe_2O_3 : 0,392% S

Mn_2O_3 : 1,762% S

und

CaO : 3,528% S

MgO : 1,394% S.

Mithin war:

im Mn_2O_3 4,49 mal mehr S als im Fe_2O_3 und
im CaO 2,53 mal mehr S als im MgO.

Vergleicht man sämtliche 4 Resultate mit einander, so ist aufgenommen:

9,02	mal mehr S vom	CaO	als von	Fe_2O_3
4,49	desgleichen	Mn_2O_3	desgl.	Fe_2O_3
4,20	„	CaO	„	Mn_2O_3
3,56	„	MgO	„	Fe_2O_3
2,53	„	CaO	„	MgO
1,26	„	Mn_2O_3	„	MgO.

b. in heller Rotglut ergab:

Fe_2O_3 : 0,377% S

Mn_2O_3 : 5,043% S

und

CaO : 0,99% S

MgO : 0,99% S.

Die Resultate zeigen, dass die Aufnahme von S 13,72 mal grösser ist beim Mn_2O_3 als beim Fe_2O_3 und dass sie gleich ist

beim CaO und MgO.

Eine Zusammenstellung sämtlicher Resultate ergiebt, dass

13,27	mal mehr S im	Mn_2O_3	ist als im	Fe_2O_3
5,09	desgleichen	„	„ desgl.	CaO
5,09	„	„	„ „	MgO
2,67	„	CaO	„	Fe_2O_3
2,67	„	MgO	„	Fe_2O_3.

2. Schweflige Säure

wurde im Kohlensäurestrom gleichzeitig geleitet über gleiche Gewichtsmengen Eisenoxyd und Manganoxyd, bez. gleiche Mengen Kalk und Magnesia:

a. in beginnender Rotglut absorbierte:

Fe_2O_3 : 0,56% S

Mn_2O_3 : 1,27% S

ferner

CaO : 5,059% S

MgO : 2,244% S.

Mn_2O_3 hatte also 2,26 mal mehr S aufgenommen als Fe_2O_3 und

CaO 2,25 mal mehr S als MgO.

Eine Zusammenstellung dieser 4 Resultate ergiebt, dass ist

9,18	mal mehr S im	CaO	als im	Fe_2O_3
4,07	desgleichen	MgO	desgl.	Fe_2O_3
4,00	„	CaO	„	Mn_2O_3
2,26	„	Mn_2O_3	„	Fe_2O_3
2,25	„	CaO	„	MgO
1,77	„	MgO	„	Mn_2O_3.

b. in heller Rotglut zeigten:

Fe_2O_3 : 0,10% S
Mn_2O_3 : 4,88% S

ferner

CaO : 5,08% S
MgO : 0,66% S.

Bei diesem Versuch wurde vom Mn_2O_3 47,8 mal mehr S absorbiert als vom Fe_2O_3 und vom

CaO 7,72 mal mehr S als vom MgO.

Ein Vergleich der Gehalte an S ergiebt:

50,8 mal mehr S im CaO als im Fe_2O_3
47,8 desgleichen Mn_2O_3 desgl. Fe_2O_3
7,72 „ CaO „ MgO
7,5 „ Mn_2O_3 „ MgO
6,5 „ MgO „ Fe_2O_3
1,04 „ CaO „ Mn_2O_3.

3. Schwefelkohlenstoff

in gleicher Weise über dieselben Oxyde geleitet ergab:

a in beginnender Rotglut:

beim

Fe_2O_3 : 11,02% S
Mn_2O_3 = 7,095% S

und beim

CaO : 0,65% S
MgO = 0,718% S.

Bei diesem Versuch ist bemerkenswert einmal die geringe Aufnahme von S durch CaO und MgO gegenüber Fe_2O_3 und Mn_2O_3, sowie besonders die nur hier beobachtete Erscheinung, dass Fe_2O_3 mehr S aufnimmt als Mn_2O_3 und MgO mehr als CaO; denn es ist

1,55 mal mehr S in Fe_2O_3 als in Mn_2O_3
und 1,107 desgleichen MgO desgl. CaO.

Beim Eisenoxyd dürfte dies darauf zurückzuführen sein, dass es leichter reducierbar[44]) ist durch den beim Zerfallen von CS_2 frei werdenden C und damit schneller aufnahmefähig für S als Manganoxyd; bei der Magnesia liegt der Fall vielleicht ebenso.

Ein Vergleich sämtlicher Resultate unter einander ergiebt, dass ist:

16,9 mal mehr S in Fe_2O_3 als im CaO
15,6 desgleichen „ „ desgl. MgO
10,9 „ Mn_2O_3 „ CaO
9,98 „ „ „ „ MgO
1,55 „ Fe_2O_3 „ Mn_2O_{31}
1,107 „ MgO „ CaO.

b. in heller Rotglut:

beim

Fe_2O_3 : 26,35 % S
Mn_2O_3 : 27,37 % S,

ferner beim

CaO : 3,96 % S
MgO : 0,83 % S.

Es ist mithin 1,04 mal mehr S aufgenommen vom M_2O_3 als vom Fe_2O_3; und 4,44 mal mehr S vom CaO als vom MgO.

Durch Zusammenstellung sämtlicher Analysen ergeben sich folgende Vergleichszahlen: es ist

32,9 mal mehr S. im Mn_2O_3 als im MgO
31,7 desgleichen Fe_2O_3 desgl. „
7,4 „ Mn_2O_3 „ CaO
7,15 „ Fe_2O_3 „ „
4,44 „ CaO „ MgO
1,04 „ Mn_2O_3 „ Fe_2O_3.

Bei diesem Versuch sind Eisenoxyd und Manganoxyd fast vollständig in die entsprechenden Sulfide in einer

44) Ledebur: Eisenhüttenkunde; S. 252.

verhältnismässig kurzen Zeit übergeführt worden; denn die in ihnen gefundenen Schwefelmengen entsprechen 72,46% FeS bez. 73,94% MnS. Dies liess schon ihre veränderte Färbung erkennen: die dunkelrote des Eisenoxyds war übergegangen in die grauschwarze metallischen Eisens, die glänzend schwarze des Manganoxyds in die dunkelgrüne des MnS.

Betrachtet man schliesslich die für den einzelnen Körper mit den verschiedenen S-Verbindungen in verschiedenen Temperaturen erhaltenen Resultate für sich, so sind die geringsten Schwefelmengen von der Magnesia bez. vom Kalk aufgenommen aus der schwefligen Säure in heller Rotglut bez. aus dem Schwefelkohlenstoff in beginnender Rotglut, vom Eisen- und Manganoxyd aus der schwefligen Säure in heller bez. beginnender Rotglut, während am meisten Schwefel abgeben an Kalk und Magnesia die schweflige Säure in heller bez. beginnender Rotglut, an Eisen- und Manganoxyd der Schwefelkohlenstoff in heller Rotglut.

Noch seien einige kurze Bemerkungen über die Zersetzungsprodukte hinzugefügt. Die Grösse der Umwandlung entspricht natürlich der kurzen Zeit der Einwirkuug der gasförmigen S-Verbindungen; vollständig konnte dieselbe erst werden bei längerer Dauer derselben.

Schwefelwasserstoff setzt sich mit Metalloxyden um in Schwefelmetalle und Wasser, wobei das Vereinigungsbestreben zwischen dem Wasserstoff des H_2S und dem Sauerstoff der Oxyde die Bildung der Schwefelmetalle befördert; die entsprechenden Formeln sind:

$$CaO + H_2S = CaS + H_2O$$ [45])

und $$Fe_2O_3 + 3\,H_2S = Fe_2S_3 + 3\,H_2O$$ [46])

45) Michaelis: Handbuch der anorg. Chemie. B. III. S. 607.

46) Michaelis: Handbuch der anorg. Chemie, B. I. S. 576.

Da schweflige Säure den Sauerstoff beim Erwärmen nicht abgiebt und Schwefel — nach der Formel: $3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S$ — erst bei 1200°[47]), so muss entweder die Bildung von schwefligsauren Salzen, was bei anwesenden Oxyden nicht wahrscheinlich ist, angenommen werden, oder aber Doppelverbindungen von Schwefelmetallen mit schwefelsauren Salzen oder von schwefelsauren Salzen mit Oxydulverbindungen, wie sie Schiff[48]) durch Einwirkung von SO_2 auf Blei- bez. Kupferoxyd erhielt.

Der Schwefelkohlenstoff wird schon seit langer Zeit zur Bildung von Schwefelmetallen aus Oxyden benutzt, so stellte z. B. Fremy[49]) mit ihm Schwefelmagnesium dar. Die Zersetzungsprodukte sind nach Berzelius[50]) beim Eisen- und Manganoxyd Schwefelmetalle sowie Kohlensäure und schweflige Säure, beim Kalk ein Gemenge von 2 Atomen Schwefelmetall und 1 Atom kohlensaurem Oxyd: die Einwirkung auf Magnesia endlich geschieht nach der Formel:

$$2\,MgO + CS_2 = 2\,MgS + CO_2.$$[51])

Auch aus den Ergebnissen dieser vergleichenden Versuche über die Einwirkung gasförmiger S-Verbindungen auf Metalloxyde und alkalische Erden dürften sich Schlussfolgerungen zur Erklärung einzelner Erscheinungen bei der Eisenerzeugung ableiten lassen.

C. Analytisches.

Die Bestimmung der einzelnen Körper geschah meist in besonderen Proben und in doppelter Ausführung; die Methoden waren für:

47) Michaelis: Handbuch der anorg. Chemie. B. I. S. 622.

48) Kopp und Will: Jahresbericht für 1861. S. 120.

49) Comptes rendus: B. 35. S. 27; Liebig und Kopp: Jahresbericht für 1852. S. 341.

50) Gmelin: Handbuch der anorg. Chemie. B. I. S. 648.

51) Michaelis: Handbuch der anorg. Chemie. B. III. S. 759.

1. Mangan:

Zur Bestimmung desselben in Schlacken diente die Volhard'sche Methode:[52]) man löst 2,5 gr der Substanz in concentrierter Salzsäure. Nachdem die Lösung beendet, bringt man den Inhalt des Becherglases in eine Porcellanschaale, setzt 15—20 ccm verdünnter Schwefelsäure zu und dampft ab, bis die Schwefelsäure abzurauchen beginnt. Hierauf giesst man den Inhalt in eine Literflasche, verdünnt mit Wasser, um die Sulfate zu lösen, und fällt das Eisen mit Zinkoxyd aus. Sodann füllt man die Flasche durch Zusatz von Wasser bis zur Marke, schüttelt gut um und filtriert den Rückstand durch ein Faltenfilter ab. Von der Lösung nimmt man mit der Pipette eine bestimmte Menge, erhitzt zum Sieden und setzt aus einer Bürette allmählich Chamäleonlösung, deren Titer auf Mangan bekannt ist, zu, bis die Flüssigkeit sich rot färbt; die Einwirkung geschieht nach der Formel:

$$3\ MnSO_4 + 2\ KMnO_4 + 7\ H_2O = 5\ MnO_2, H_2O + K_2SO_4 + 2\ H_2SO_4.$$

Die Anzahl der verbrauchten ccm Chamäleonlösung multipliciert mit dem Titer ergeben den Mangangehalt.

Im Eisen wurde das Mangan nach der von Hampe, Ford und anderen ausgearbeiteten Choratmethode[53]) bestimmt. 1—3 gr werden in Salpetersäure von 1,4 spezifischen Gewicht unter allmählichem Erhitzen bis zum Sieden im Erlenmeyer-Kolben gelöst. Sobald die roten Dämpfe des Stickoxyds verschwunden sind, setzt man allmählich etwa 12 gr Kaliumchlorat zu und kocht solange, bis das Glas von der entweichenden Chlorigsäure nicht mehr grün gefärbt erscheint. Mangansuperoxyd fällt dabei als schwarzer Niederschlag aus (Reaktion: $Mn(NO_3)_2 +$

52) Ledebur: Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. S. 27.
53) Ledebur: Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. S. 66.

$2\,KClO_3 = MnO_2 + 2\,KNO_3 + 2\,ClO_2$[54]). Dieser wird abfiltriert, in den Erlenmeyer-Kolben zurückgebracht und unter Erwärmen bis 60° in 50 ccm einer Oxalsäurelösung[55]) gelöst (Vorgang: $MnO_2 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$[56]). Die unverbraucht gebliebene Oxalsäure wird hierauf mit Chamäleonlösung titriert; die dabei stattfindende Oxydation derselben durch übermangansaures Kali lässt sich ausdrücken durch die Formel:

$$5\,(H_2C_2O_4 + 2\,H_2O) + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 10\,CO_2 + 8\,H_2O + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4$$[57]).

In einem besonderen Kolben werden sodann 50 ccm der Oxalsäurelösung für sich titriert, und der Unterschied in der Anzahl der in beiden Fällen verbrauchten ccm Chamäleonlösung multipliciert mit ihrem Titer auf Mangan ergiebt den Mangangehalt der Substanz.

2. Eisen:

Dasselbe wurde ebenfalls durch Titrieren nach Reinhardt's Verfahren[58]) in salzsaurer Lösung bestimmt.

Etwa in der Lösung vorhandenes oder gebildetes Eisenoxyd wird zunächst durch Zusatz von Zinnchlorür reduciert, und ein etwaiger Ueberschuss des letzteren wiederum durch Quecksilberchlorid entfernt, wobei Hg_2Cl_2 ausfällt. Um ferner die Entwicklung von Chlor durch Umsetzen des übermangansauren Kalis — der Titerflüssigkeit — mit Salzsäure und dadurch entstehende falsche Resultate zu vermeiden[59]), giebt man zu der Flüssigkeit

---

54) Winkler: Massanalyse. S. 83.

55) 16 gr Oxalsäure auf 1600 ccm Wasser und 400 ccm concentrierter Schwefelsäure.

56) Winkler: Maassanalyse. S. 79.

57) Ledebur: Leitfaden: S. 22.

58) Ledebur: Leitfaden S. 86.

59) Nach Cl. Zimmermann: Winkler, Maassanalyse. S. 75.

20 ccm einer Mangansulfatlösung[60]). Das Ganze spült man sodann in eine geräumige Porcellanschaale, verdünnt stark mit Wasser und titriert das als Oxydul vorhandene Eisen mit Chamäleon. Der Vorgang ist (in schwefelsaurer Lösung) folgender: $10\ FeSO_4 + 2\ KMnO_4 + 8\ H_2SO_4 = 5\ Fe_2\ (SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 8\ H_2O$[61]).

Bei der Bestimmung des Eisens in den Schwefeleisen-Nickellegierungen konnte die direkte Lösung der Substanz in Salzsäure nicht verwendet werden, weil die durch die Nickelsalze der Flüssigkeit gegebene grünliche Färbung es erschwerte, den Zeitpunkt zu erkennen, an dem die Reduktion des Eisenoxyds durch Zinnchlorür beendet war (die Flüssigkeit wird dann farblos). Hier musste der — bei der Nickelbestimmung — mit Natriumacetat in neutraler Lösung erhaltene Eisenniederschlag in Salzsäure gelöst werden; sodann wurde verfahren wie oben.

3. Nickel.

Die Schwefeleisennickellegierung (0,5 gr) wurde in Salpetersäure gelöst, zur Trockne eingedampft und mit Salzsäure aufgenommen. Nach der Neutralisation der Lösung mit Natriumkarbonat wurde das Eisen durch Natriumacetat unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure als basisches Eisenoxydacetat in Siedhitze gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Salzsäure gelöst, und das Eisen nochmals mit Natriumacetat gefällt. Dies Verfahren wurde zur vollständigen Trennung des Nickels vom Eisen dreimal wiederholt[62]). Die sämtlichen Filtrate wurden, nachdem sie durch Abdampfen eingeengt waren,

60) 200 gr des Salzes auf 1000 ccm Wasser und etwa 300 ccm concentrierte Schwefelsäure.

61) Ledebur: Leitfaden. S. 20. Winkler, Maassanalyse. S. 85.

62) Rammelsberg: quant. chem. Analyse. S. 93.

in einer starkwandigen Glasflasche vereinigt, und das Nickel sodann durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Flasche wurde hierauf mit Schwefelwasserstoffwasser zu $^2/_3$ gefüllt, fest verkorkt und in ein Wasserbad gesetzt, das allmählich erwärmt und 3 Stunden lang im Sieden erhalten wurde. Das nunmehr vollständig ausgefallene Schwefelnickel wurde abfiltriert, getrocknet und in einem Porcellantiegel geglüht; die an der Glasflasche haftenden Teile des Niederschlages wurden in HNO_3 unter Zusatz von etwas HCl gelöst, und die Lösung zu dem im Porcellantiegel befindlichen Teile des Niederschlages gebracht. Nachdem auch dieser unter Erwärmen gelöst, wurde nach dem Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure der Tiegelinhalt zur Trockne eingedampft, und das Nickel schliesslich als schwefelsaures Nickeloxydul gewogen[63]).

4. Kupfer:

Die Lösung der Substanz wurde ebenfalls in Salpetersäure bewirkt, diese sodann mit Salzsäure eingedamft und mit Salzsäure wiederum aufgenommen. In dieser salzsauren Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser das Kupfer unter Erwärmen durch H_2S gefällt, der Niederschlag abfiltriert, wobei zur Vermeidung der Oxydation des Schwefelkupfers das Filter mit einem Uhrglas bedeckt gehalten wurde, und geglüht. Der Rückstand besteht aus einem Gemenge von Kupfersulfür mit Kupferoxyd und enthält 79,85% Cu[64]).

5. Silicium und Kieselsäure.

Letztere wurde durch Glühen des beim Lösen der betreffenden Substanz in concentrierter Salzsäure hinter-

63) Rammelsberg: quant. chem. Analyse. S. 194 und Fresenius: quant. chem. Analyse. Bd. I. S. 264.

64) Rammelsberg: quant. chem. Analyse. S. 86 und 68; Ledebur: Leitfaden. S. 48.

bleibenden Rückstandes bestimmt, nachdem sie zuvor durch Abdampfen der Flüssigkeit und Verjagen der überflüssigen Säure unlöslich gemacht war. War der Rückstand unrein, oder war Thonerde in der Lösung[65]), so wurde der in salzsaurer Lösung hinterbleibende Rückstand mit der 3—4fachen Menge Natrium-Kaliumkarbonat unter Zusatz von etwas Salpeter geschmolzen, die Schmelze in Wasser unter Zusatz von Salzsäure, bis zur sauren Reaktion, gelöst, die Lösung eingedampft, und nun, nach dem Auflösen des hinterbleibenden löslichen Restes in Wasser und HCl, die Kieselsäure abfiltriert[66]).

Zur Ermittlung des Siliciumgehaltes diente die Schmelzmethode[67]). Das Eisen (1 gr) wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Sandbad eingedampft, und der Rückstand in 8 ccm Salzsäure gelöst. Hierauf wurde nochmals eingedampft, und wiederum in Salzsäure gelöst. Nachdem die Lösung mit Wasser verdünnt war, wurde der unlösliche Rest abfiltriert und im Platintiegel geglüht. In diesen Platintiegel wurde sodann die sechsfache Menge Kaliumnatriumkarbonat und etwas Salpeter gebracht, und hiermit der Rückstand durch Schmelzen aufgeschlossen. Die Schmelze wurde in Wasser aufgeweicht, die Kieselsäure durch Abdampfen mit HCl abgeschieden und dann wie oben bestimmt.

6. Chrom.

Zur Bestimmung desselben in Schlacken wurde folgender Gang bei der Analyse eingeschlagen[68]): 1 gr der Schlacke wurde in concentrierter Salzsäure gelöst, und der hierbei verbleibende Rückstand mit der fünffachen

65) Ledebur: Leitfaden. S. 81.
66) Rammelsberg: quant. chem. Analyse. S. 132 und 146.
67) Ledebur: Leitfaden. S. 64.
68) Ledebur: Leitfaden, S. 32.

Menge Baryumhydroxyd aufgeschlossen. Die Schmelze wurde in verdünnter HCl gelöst, und diese — klare — Lösung mit der anfangs erhaltenen vereinigt. Nach dem Neutralisieren mit Natriumkarbonat und nach Zusatz von 1 gr Natriumacetat wurde 30 Minuten lang Chlorgas bei Siedhitze eingeleitet. Das Chrom wird hierbei zu Chromsäure oxydiert und bleibt in Lösung, Eisen und Mangan fallen als Oxyde aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat mit HCl angesäuert, die Chromsäure in Siedhitze durch schweflige Säure zu Chromoxyd reduciert, und dieses schliesslich durch Ammoniak unter längerem Kochen gefällt.

Vom Eisen wurden 0,5 gr in verdünnter Salzsäure unter Luftabschluss und Kochen der Flüssigkeit gelöst[69]). Nach beendeter Lösung und nach dem Erkalten wurde das Chrom durch Zusatz von Baryumkarbonat (in einigem Ueberschuss) als Oxyd gefällt; das Eisen bleibt, so weit es nicht zufällig oxydiert und dann als Sesquioxyd ausgeschieden wird, als Chlorür in Lösung. Die Flasche (Erlenmeyer-Kolben) wurde sodann fest verkorkt und 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Hierauf wurde der Niederschlag abfiltriert, geglüht und mit 3 gr Natriumkarbonat und etwas Salpeter geschmolzen. Die Schmelze wurde mit Wasser aufgenommen, wobei alles Chrom als Natriumchromat in Lösung geht. Diese wurde, nachdem die Metalloxyde abfiltriert waren, mit Salzsäure und Alkohol zur Abscheidung der Kieselsäure und Reduktion der Chromsäure zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Salzsäure und Wasser gelöst, die Kieselsäure abfiltriert und im Filtrat das Chromoxyd, wie oben, durch Ammoniak gefällt.

---

69) Ledebur: Leitfaden. S. 75.

7. Aluminium.

Bei den Schlacken wurde 0,5 gr in concentrierter HCl gelöst, der Rückstand nach dem Filtrieren mit Natriumkaliumkarbonat aufgeschlossen und die Kieselsäure durch Abdampfen mit Salzsäure und Abfiltrieren, wie schon mehrfach erwähnt, entfernt[70]). Die beiden Lösungen wurden vereinigt, und Eisenoxyd und Thonerde durch Natriumacetat nach dem Neutralisieren mit Natriumkarbonat in Siedhitze ausgefällt. Dieser Niederschlag wurde wieder in HCl gelöst und nach annähernder Neutralisation durch Na_2CO_3 in eine kochende Lösung von Natronhydrat (aus Natrium bereitet) zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde gegossen. Das Eisenhydroxyd wurde abfiltriert, und im Filtrat die Thonerde nach dem Ansäuern mit HCl durch Ammoniak unter längerem Kochen gefällt.

Zur Bestimmung des Aluminiums im Eisen wurde zunächst ebenso vorgegangen, wie bei der Bestimmung des Chroms. 1 gr wurde in stark verdünnter Salzsäure unter Luftabschluss gelöst, und nach dem Erkalten die Thonerde mit Bariumkarbonat gefällt. Nach Verlauf von 24 Stunden, während welcher Zeit der Erlenmeyer-Kolben, in dem die Lösung bewirkt war, fest verkorkt gehalten wurde, wurde der Niederschlag und das unverbrauchte Bariumkarbonat abfiltriert, das auf dem Filter befindliche in Salzsäure gelöst, und Barium mit Schwefelsäure ausgefällt[71]). Nach wiederum 24 Stunden wurde der schwefelsaure Baryt abfiltriert, Thonerde und durch Baryumkarbonat mit ausgefälltes Eisenoxyd durch Natriumacetat in neutraler Lösung gefällt, und nun verfahren wie

---

70) Ledebur: Leitfaden. S. 81. Rammelsberg: quant. chem. Analyse. S. 140.

71) Fresenius: quant. chem. Analyse. B. I. S. 229 u. 562.

oben. Jedoch wurde, um die Thonerde vollständig frei von Eisen zu erhalten, die Trennung mit Natronlauge hier wiederholt, indem der mit NH_3 zuerst erhaltene Niederschlag von Thonerde wieder in Salzsäure gelöst, und diese Lösung nochmals in kochendes Natronhydrat eingegossen wurde.

8. Schwefel.

Derselbe wurde nach drei Methoden bestimmt. Zur Bestimmung in Schlacken diente die Eggertz'sche Methode[72]) 0,5 bis 3 gr der Schlacken wurden mit einer Lösung von Kaliumchlorat (10 gr $KClO_3$ auf 200 ccm Wasser) zum Sieden erhitzt. Unter fortwährendem Kochen wurden dann allmählich 60 ccm Salzsäure zugegeben, und die Flüssigkeit etwa noch 1 Stunde lang im Sieden erhalten. Das Zugeben von HCl muss sehr vorsichtig geschehen, um die Verflüchtigung von Schwefelwasserstoff und die Ausscheidung von Schwefel zu vermeiden. Sodann wurde das Ganze in einer Porzellanschaale zur Trocknis eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, und die klare Lösung durch ein Filter abgegossen; zu dem in der Schaale bleibenden noch ungelösten Rest gab man nochmals Salzsäure und filtrierte erst nach längerem Erwärmen vollständig. Im Filtrat wurde die Schwefelsäure durch Chlorbarium in Siedhitze gefällt, die überschüssige Säure durch Ammoniak abgestumpft, und der schwefelsaure Baryt abfiltriert, nachdem man ihn 24 Stunden an warmem Orte sich hatte absetzen lassen.

Zur Bestimmung des Schwefels im Eisens wurde die hauptsächlich von Johnston und Classen ausgebildete Brommethode benutzt[73]). Der hierzu erforderliche

---

72) Ledebur: Leitfaden. S. 31.

73) Ledebur: Leitfaden. S. 72; Post: chemisch-technische Analyse. B. I. S. 469; Abbildung des Apparates siehe ebenda.

Apparat besteht aus 3 Teilen: einem Kohlensäureentwicklungsapparat, einer Kochflasche, in der die Substanz gelöst wird, und einer mit Glasperlen angefüllten Glasröhre, in welcher der als Schwefelwasserstoff entweichende Schwefel durch Brom zu Schwefelsäure oxydiert wird.

Zur Ausführung der Bestimmung wurden 0,3—10 gr des betreffenden Eisens in die Kochflasche gebracht, diese mit einem dreifach durchbohrten Stopfen geschlossen und mittels 2 der Durchbohrungen mit dem Kohlensäureapparat bez. der Glasröhre verbunden. In der dritten Durchbohrung befand sich ein Hahntrichter mit Salzsäure. Sodann wurde die Luft aus dem Apparat durch Kohlensäure verdrängt, die in der Glasröhre befindlichen Perlen mit Bromlösung benetzt, und das Eisen durch allmählich zugelassene Salzsäure gelöst. So oft die Bromlösung im Glasrohr entfärbt war, wurde von oben — ebenfalls aus einem Hahntrichter — frische Lösung zugegeben und die alte nach unten in eine Porcellanschaale abgelassen. Zeigten sich in der Kochflasche keine Gasblasen mehr, so wurde noch kurze Zeit gekocht, um etwa von der Flüssigkeit gelösten Schwefelwasserstoff auszutreiben, und dann der Inhalt der Glasröhre vollständig in die Porcellanschaale abgelassen, und diese mit Wasser ausgespült. Die Bromlösung mit dem Waschwasser wurde sodann im Wasserbade abgedampft, bis nur noch die Schwefelsäure zurückblieb. Diese wurde mit Wasser aufgenommen, in ein Becherglas übergespült und nach Zusatz von einigen Tropfen HCl, wie vorher, durch Bariumchlorid gefällt.

Zur Bestimmung des von den Metalloxyden aus gasförmigen S Verbindungen aufgenommenen Schwefels wurde die Eschka'sche Methode[74]) benutzt. Die Substanzen

74) Zeitschrift für analyt. Chemie. 13. S. 144; Fresenius: quant. chem. Analyse. B. II. S. 84.

wurden in kleinen Platinschalen mit einem Gemisch von 1 Teil entwässerten, kohlensauren Natrons und 2 Teilen gebrannter Magnesia verrieben und dieses Gemisch 2 Stunden lang an der Luft geglüht, wobei aller Schwefel durch Oxydation in Natriumsulfat übergeführt wird; der Inhalt der Schaalen wurde sodann mit Wasser ausgelaugt, die Magnesia und die Metalloxyde abfiltriert, und im Filtrat die als schwefelsaures Natrium vorhandene Schwefelsäure nach dem Zusatz von etwas Salzsäure, wie schon beschrieben, durch Chlorbarium gefällt.